(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4
2024

УДК: 669.015:66.094.3 10.70769/3030-3214.SRT.2.4.2024.38

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ХВОСТОВ





Рахимбаев Берик Сагидоллаулы
Советник ТОО "Огневский ГОК", к.т.н., чл.-корр. МАИН, Алматы, Казахстан
E-mail: berikrakh@gmail.com

Пирматов Эшмурат Азимович
директор ТОО "Silk Way Constractions", д.т.н., академик ЕАГН
Алматы, Казахстан

Хасанов Абдурашид Салиевич
Заместитель главного инженера по науке и инновациям Алмалыкского АО «КМК», Алмалык, Узбекистан
E-mail: abdurashidsoli@mail.ru

Аннотация. *В данной статье исследована кинетика выщелачивания литийсодержащих хвостов с использованием серной и плавиковой кислот. Основной целью экспериментов было изучение зависимости скорости процесса от основных технологических параметров и выявление лимитирующих стадий. Полученные данные могут быть полезны для оптимизации условий выщелачивания лития и дальнейшего промышленного применения.*
Ключевые слова: *кинетика, выщелачивание, литийсодержащие хвосты, серная кислота, плавиковая кислота.*

LITIY SAQLOVCHI CHIQINDI MATERIALLARNING ERITILISH KINETIKASINI O‘RGANISH

Rahimbayev Berik Sagidollauly
ТОО "Огневский ГОК" maslahatchisi, texnika fanlari nomzodi, MAIN akademik korrespondenti, Almati, Qozog'iston

Pirmatov Eshmurat Azimovich
ТОО "Silk Way Constractions" direktori, texnika fanlari doktori, YEAGN akademigi Almati, Qozog'iston

Xasanov Abdurashid Salievich
Olmaliq “KMK” AJ Bosh muhandisining ilm fan va innovatsiyalar bo‘yicha o‘rinbosari, Olmaliq, O‘zbekiston

Annotatsiya. *Ushbu maqolada litiy saqlovchi chiqindi materiallardan seriy va ftor kislotasi yordamida litiy olish jarayonining kinetikasi o‘rganilgan. Tajribaning asosiy maqsadi jarayon tezligining asosiy texnologik parametrlar va cheklovchi bosqichlardan bog‘liqligini o‘rganishdir. Ushbu ma’lumotlar litiyni optimal sharoitlarda ajratib olish va kelajakda sanoat foydalanishi uchun foydali bo‘lishi mumkin.*
Kalit so‘zlar: *kinetika, eritish, litiy saqlovchi chiqindilar, seriy kislotasi, ftor kislotasi.*

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4
2024

STUDY OF THE LEACHING KINETICS OF LITHIUM-BEARING TAILINGS

Rakhimbaev Berik Sagidollauly

Advisor of "Ognevsky GOK" LLP, PhD in Engineering, Corresponding Member of MAIN, Almaty, Kazakhstan

Pirmatov Eshmurat Azimovich

Director of "Silk Way Constractions" LLP, Doctor of Technical Sciences, Academician of EAGN Almaty, Kazakhstan

Khasanov Abdurashid Salievich

Deputy Chief Engineer for Science and Innovations, Almalyk JSC KMK, Almalyk, Uzbekistan

Abstract. *This article investigates the leaching kinetics of lithium-bearing tailings using sulfuric and hydrofluoric acids. The main aim of the experiments was to study the dependence of the process rate on key technological parameters and to identify the limiting stages. The obtained data can be useful for optimizing lithium leaching conditions and further industrial application.*

Keywords: *kinetics, leaching, lithium-bearing tailings, sulfuric acid, hydrofluoric acid.*

Введение. Для проведения исследований в качестве исходного сырья использовали хвосты Маралушенского хвостохранилища, которые имели следующий химический состав, %:

Таблица 1.

Li	Rb	Ta	Nb	SiO_2	Al2O3	K2O	Na2O	Fe общ.
0,215	0,104	0,003	0,003	76,9	0,7	3,07	4,14	1,15

Выщелачивание шлама проводили в термостатированной ячейке, снабженной мешалкой марки MR-25 с регулируемым числом оборотов и обратным холодильником. Постоянство температуры поддерживали с помощью термостата U-10. В ячейку заливали раствор серной и плавиковой кислот заданных концентраций. Затем в доведенный до необходимой температуры раствор засыпали навеску исходных хвостов. Учитывая удельный вес шлама, постоянно контролировали интенсивность перемешивания пульпы. По истечении заданного времени пульпу фильтровали с помощью вакуума.

Анализ литературы и методы. Целью экспериментального изучения кинетики выщелачивания литийсодержащих хвостов являлось определение зависимости скорости процесса от основных технологических параметров и установление лимитирующей стадии, что необходимо для отыскания оптимальных условий выщелачивания.

В качестве исходного уравнения было выбрано формально-кинетическое уравнение обратимой химической реакции [1]:

$$(dG/d\tau)=K_{пр}\cdot C_1^{n1}\cdot C_2^{n2}\cdot C_i^{ni}\cdot\varphi(G_0;\ G/G_0) - K_{обр}\cdot\varphi(G_0;\ G/G_0) \quad (1)$$

где C_1, C_2,….C_i – концентрации реагентов в растворе в момент времени τ;

n_1, n_2,…. n_i – порядок прямой реакции по соответствующему реагенту;

G_o, G – начальное и текущее количества выщелачиваемого материала в твердой фазе;

Ф (G_0; G/G_0) – функция, учитывающая величину поверхности и изменение скорости, обусловленные уменьшением поверхности, нарастанием твердой оболочки и т.д.;

$K_{обр}\cdot\varphi(G_0;\ G/G_0)$ – скорость обратной реакции, определяемая концентрацией растворимых продуктов реакции.

Проведение эксперимента, обеспечивающее значительный избыток выщелачивающего реагента (соотношение

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4
2024

Т:Ж=1:5), позволяет пренебречь изменением поверхности твердого продукта в процессе и, следовательно, вызванным им изменением скорости, и упростить уравнение (1).

Определение скорости в момент времени τ=0, когда скорость обратного процесса также равна нулю, целесообразно не только с точки зрения упрощения уравнения (1), но и тогда, когда процесс сопровождается образованием плотных оболочек твердых продуктов (они полностью отсутствуют в момент времени τ =0).

Это также значительно упрощает подход к рассмотрению протекания реакции на неоднородной твердой поверхности, а именно - лишь на локализованных «активных участках», количественно учесть которые невозможно. В начальный момент времени поверхность твердого тела можно считать примерно постоянной, а локализованные участки однородными с приблизительно равными адсорбционными потенциалами.

Приняв:

$\alpha = (G_0-G)/G_0$, (2)

где α – степень выщелачивания;

1-α – доля невыщелаченного остатка.

Получаем упрощенное формально-кинетическое уравнение процесса сульфатизации:

$W= d(1- \alpha)/d\tau = - KC^n$, (3)

где W - скорость прямой реакции;

К – константа скорости химической реакции;

n – порядок реакции по соответствующим реагентам.

При описании процесса, скорость которого ограничена внутренней диффузией, обусловленной образованием плотной оболочки твердого продукта, пренебречь функцией φ в уравнении (3) нельзя, т.к. толщина оболочки сильно изменяется во времени. В этом случае наиболее точно зависимость степени реагирования от продолжительности процесса описывается уравнением Валенси [1]:

$([1+(z - 1)\cdot\alpha]^{2/3} + (z-1) \cdot (1- \alpha)^{2/3} - z) / (1 - z) = K\tau$ (4)

где z – отношение объемов образовавшегося твердого продукта и прореагировавшего исходного вещества, т.е. величина, равная критерию Пиллинга-Бедвордса:

$z_{П-Б} = \upsilon \cdot (V_{прод.})/(V_{исх.}) = \upsilon \cdot (M_{прод.} / d_{прод.})/(M_{исх.}/d_{исх.})$ (5)

где υ – число молей твердого продукта, образующихся из 1 моля исходного вещества;

$V_{прод.}$ и $V_{исх.}$ – соответственно молярные объемы продукта и исходного вещества;

$M_{прод.}$ и $M_{исх.}$ – соответственно молекулярные массы продукта и исходного вещества;

$d_{прод.}$ и $d_{исх.}$ – соответственно плотности продукта и исходного вещества.

Для более простого определения параметров процесса и снижения внешнего диффузионного торможения необходимо увеличение скорости движения раствора относительно поверхности твердой фазы [1]. Таким образом, одним из основных факторов, определяющих режим процесса выщелачивания, является зависимость скорости от интенсивности перемешивания.

Эксперименты по выщелачиванию проводили в стеклянном стакане объемом 1000 мл, и поддерживали заданную температуру на водяной бане. Сначала смешивали определенное количество

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4
2024

руды (200 г для эксперимента), деионизированную воду и H_2SO_4 в соотношении 1:1 и непрерывно перемешивали в реакторе. Как только была достигнута желаемая температура (от 50 до 125 °С), добавляли HF и поддерживали перемешивание при 700 об/мин. После суспензию охлаждали до температуры окружающей среды, жидкость и твердые вещества разделяли фильтрацией и подвергали анализу.

Опыты проводили при следующих условиях: Т:Ж=1:5. Использовали концентрированную серную кислоту (18,2 М H_2SO_4, 98 %) и плавиковую кислоту (22,5 М HF, 40 %), марки «ХЧ». Концентрированную серную кислоту предварительно разбавляли в соотношении 1:1 (мл/мл) деионизированной водой; температура – 50 °С, время перемешивания – 3 часа, скорость вращения мешалки изучали в диапазоне 700-900 об/мин с интервалом (шагом) 100.

Скорость реакции, как правило, характеризуется изменением концентрации одного из исходного или одного из конечного веществ в единицу времени (моль/ $дм^3$ /$м^2$с). О скорости реакции также можно судить и по скорости изменения какого-либо свойства системы, например, окраски, электропроводности, давления, спектра степени извлечения и т.д. [1].

Результаты и обсуждение. Кинетику процесса выщелачивания изучали в условиях, приближенных к производственным, с использованием дисперсной твердой фазы без изменения ее физического и энергетического состояний.

Кинетические кривые, представленные на рисунке 1, показывают, что по мере увеличения скорости вращения мешалки от 200 до 500 об/мин, степень извлечение лития повышается от 82 до 96,5% и далее не меняется. Начальный участок кривой соответствует внешнедиффузионному режиму, затем следует область переходного режима, а при дальнейшем увеличении числа оборотов свыше 500 об/мин начальная скорость выщелачивания становится постоянной, т.е. процесс переходит в кинетическую область. Повышение скорости вращения мешалки свыше 900 об/мин приводит к тому, что твердые частицы шлама увлекаются раствором и происходит резкое снижение скорости движения частиц твердого продукта относительно раствора.

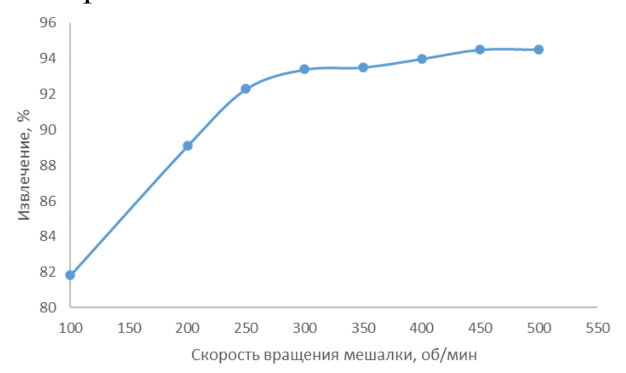
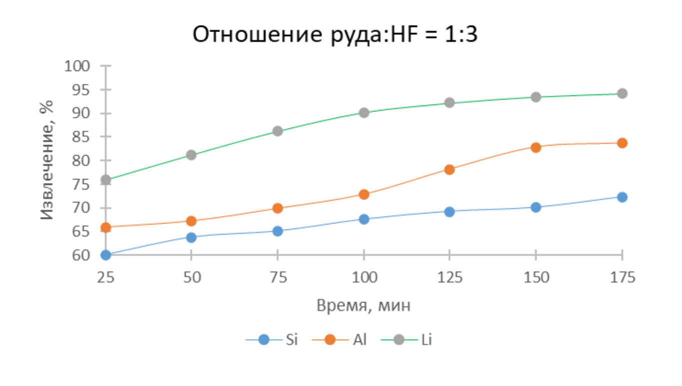


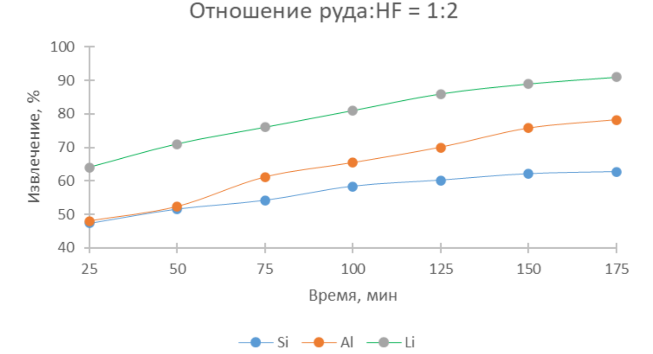
Рис.1. Влияние интенсивности перемешивания на степень извлечения лития.

На основании вышеизложенного обработку экспериментальных данных по кинетике карбонизации шлама проводили методом начальных скоростей при соотношении Т:Ж = 1:5, скорости вращения мешалки 500 об/мин и использованием уравнений (3-5).

Результаты на рисунке 2 показывают, что эффективность выщелачивания Li, Al и Si возрастает с увеличением соотношения руда/HF.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4
2024





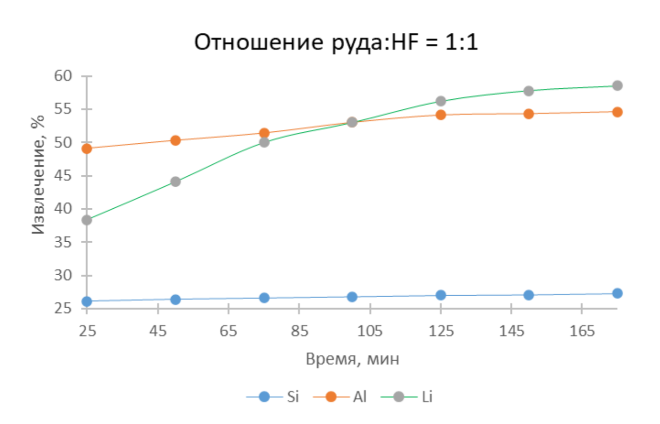


Рис.2. Влияние соотношения руда/HF на скорость выщелачивания Li, Al и Si (соотношение руда/H_2SO_4 1:2 г/мл, 100°C, перемешивание при 150 об/мин): (a) 1:3 г/мл; (b) 1:2 г/мл; (c) 1:1 г/мл.

РФА-анализ показал, что α-сподумен и альбит постепенно растворяются, в то время как кварц остается, что указывает на преимущественное растворение α-сподумена и альбита по сравнению с кварцем и приводит к некоторому избирательному выщелачиванию Li по сравнению с Si. Кроме того, по мере выщелачивания можно наблюдать пики некоторых нерастворимых фторидов. РФА-анализ показывает, что большинство основных фаз нерастворимых остатков остаются неизменными во временном интервале 30-180 мин, что указывает на то, что увеличение времени выщелачивания незначительно влияет на процесс выщелачивания. Для максимального выщелачивания Li и минимизации образования нерастворимых остатков было использовано 3 часа.

Для начального периода перевода лития в сульфатную форму найдены скорости, которые находили из графической зависимости и определяли по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс.

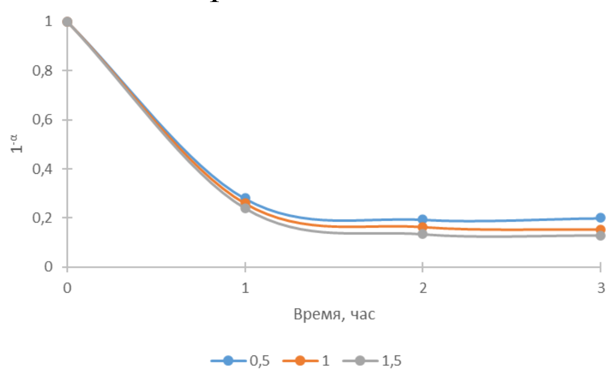


Рис.3. Кинетические кривые процесса выщелачивания.

Обозначение кривых – концентрация $LiSO_4$ в исходном растворе, моль/л: 0,5; 1,0; 1,5.

Найденные численные значения начальных скоростей карбонизации сульфата свинца использованы для определения кажущегося порядка реакции (n) по реагенту, который, как известно [1], определяется по нахождению тангенса угла наклона из логарифмической зависимости скорости от концентрации реагента. Определенный нами порядок реакции (рисунок 4) равен 0,4 ± 0,2. Такая

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 4
2024

величина «n», очевидно, обусловлена образованием нескольких сульфатных соединений в начальный момент времени.

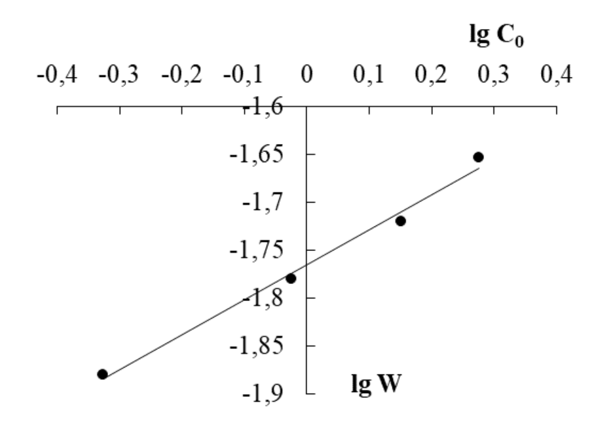


Рис.4. Логарифмическая зависимость скорости образования сульфата лития.

Экспериментально найденный кажущийся порядок реакции, в основном отражает протекание одновременно нескольких реакций, мало отличающихся друг от друга по скоростям. При исследовании кинетических закономерностей, определяемые экспериментально кажущиеся порядки, в основном, отражают протекание медленных реакций и их полностью нельзя отождествлять со стехиометрическим коэффициентом, описывающим уравнение. В большинстве случаев порядок реакции не совпадает со стехиометрическим коэффициентом реакции.

Заключения. Исходя из оптимальных условий выщелачивания, данные о кинетике при различных температурах выщелачивания (50, 75 и 100°C) были получены при соотношении руда /HF/H2SO4 1:3:2, г:мл:мл и фиксированной скорости перемешивания 500 об/мин. Исследования кинетики выщелачивания могут позволить определить контролирующие этапы и оценить влияние различных факторов на выщелачивание Li, что важно для понимания процесса выщелачивания и получения теоретических построений для дальнейшего промышленного использования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М., 1983. - 424 с.
2. Salakjani, N.K.; Singh, P.; Nikoloski, A.N. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: Conventional heating. Miner. Eng. 2016, 98, 71-79.
3. Zelikman, A.N.; Belyaevskaya, L.V.; Samsonov, G.V.; Krein, O.E. Metallurgy of Rare Metals; Program for Scientific Translations: Jerusalem, Israel, 1966.
4. Cla_y, E.W. Composition, tenebrescence and luminescence of spodumene minerals. Am. Mineral. 1953, 38, 919-931.
5. Gabriel, A.; Slavin, M.; Carl, H.F. Minor constituents in spodumene. Econ. Geol. 1942, 37, 116-125.
6. Salakjani, N.K.; Singh, P.; Nikoloski, A.N. Production of Lithium–A iterature Review Part 1: Pretreatment of Spodumene. Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2020, 41, 335-348.